

Material for exhaust gas purifying catalyst, exhaust gas purifying catalyst made of the material and method for producing the exhaust gas purifying catalystPatent Number: ☒ US6180558Publication
date: 2001-01-30

Inventor(s): KUROKAWA TAKAHIRO (JP); KAWAKAMI YOKO (JP); ODA HIROSOU (JP); KYOGOKU MAKOTO (JP); TAKAMI AKIHIDE (JP); IWAKUNI HIDEHARU (JP); MURAKAMI HIROSHI (JP); TANIOKA SHINICHI (JP); TOKUYAMA TADASHI (JP); YAMAMOTO KENICHI (JP)

Applicant(s): MAZDA MOTOR (US); TOKYO ROKI KK (US)

Requested
Patent:  DE19713432Application
Number: US19970829688 19970331Priority Number
(s): JP19960077815 19960329IPC
Classification: B01J23/00; B01J23/02EC
Classification: B01D53/94K2C, B01J23/10Equivalents: ☐ JP9262471

Abstract

A catalytic base material for an exhaust gas purifying catalyst is produced by impregnating ceria powders with a barium contained solution and heating the ceria particles at approximately 400 to 1100 C. to create and accumulate barium oxides fixed to surfaces of the ceria particles

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 13 432 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 13 432.7
㉑ Anmeldetag: 1. 4. 97
㉒ Offenlegungstag: 2. 10. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
B 01 J 23/10
B 01 J 23/63
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20
// (B01J 23/10,
103:18) (B01J 23/63,
103:18)B01D 53/56

DE 197 13 432 A 1

③① Unionspriorität:
8-077815 29.03.96 JP

⑦① Anmelder:
Mazda Motor Corp., Hiroshima, JP; Tokyo Roki Co.,
Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦② Erfinder:
Kurokawa, Takahiro, Hiroshima, JP; Takami,
Akihide, Hiroshima, JP; Iwakuni, Hideharu,
Hiroshima, JP; Kyogoru, Makoto, Hiroshima, JP;
Tanioka, Shinichi, Hiroshima, JP; Yamamoto,
Kenichi, Hiroshima, JP; Kawakami, Yoko, Hiroshima,
JP; Murakami, Hiroshi, Hiroshima, JP; Oda, Hiroso,
Hiroshima, JP; Tokuyama, Tadashi, Hiroshima, JP

⑤④ Material für einen Abgasreinigungskatalysator, ein dieses Material enthaltender Abgasreinigungskatalysator und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Ein katalytisches Basismaterial für einen Abgasreinigungskatalysator wird durch Imprägnieren von Ceroxidpulver mit einer Barium-enthaltenden Lösung und Erhitzen der Ceroxidteilchen bei etwa 400 bis 1100°C zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden, die an den Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert werden, hergestellt.

DE 197 13 432 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 97 702 040/769

12/25

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein katalytisches Material für einen Abgasreinigungskatalysator, einen Abgasreinigungskatalysator zur Verwendung in einem Verbrennungsmotor, in welchem das katalytische Material verwendet wird, und Verfahren zur Herstellung des katalytischen Materials sowie des Abgasreinigungskatalysators.

Hinsichtlich der Abgasreinigung von Fahrzeugmotoren ist es bekannt, in die Abgasleitung einen Abgasreinigungskatalysator vom wabenartigen Typ zu installieren, welcher einen wabenartigen Träger und eine auf dem wabenartigen Träger beschichtete Katalysatorschicht umfaßt. Die Abgasreinigungskatalysatorüberzugsschicht enthält darin Ceria- (d. h. Ceroxid CeO_2) Teilchen mit Barium (Ba), das an die katalytischen Teilchen fixiert ist, aktivierte Aluminiumoxidteilchen und Edelmetallkomponenten. Ein derartiger Katalysator ist z. B. aus der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 3-207446 bekannt.

Barium (Ba) ist derart an die Ceroxidteilchen fixiert, daß eine thermische Degradation der Ceroxidteilchen verhindert wird. Um Barium an die Ceroxidteilchen fest zu fixieren, wird ein Ceroxidpulver mit einer Bariumnitratlösung gemischt und das Gemisch getrocknet. Feste Klumpen von Ceroxidteilchen, an welche Bariumnitrat adsorbiert ist, werden zu Teilchen oder Pulvern zermahlen. Das Ceroxidpulver, an das Bariumnitrat adsorbiert ist, wird mit einer Lösung von Palladiumchlorid und Wasser gemischt, um eine Aufschlämmung des Abgasreinigungskatalysators herzustellen. Nach Eintauchen eines Katalysatorträgers in die Aufschlämmung und Bilden einer Katalysatorschicht, die Barium-fixiertes Ceroxid und Palladium auf dem Katalysatorträger enthält, wird anschließend die Katalysatorschicht gebacken und getrocknet.

Während das in dem Katalysator enthaltene Barium die Funktion hat, eine thermische Degradation des Ceroxids zu verhindern, ist es nach dem Stand der Technik bekannt, Barium wirksam zur Abgasreinigung und insbesondere zur Zersetzung von Stickoxiden (NOx) in Abgasen zu verwenden. In dem Fall, in welchem die Sauerstoffkonzentration im Abgas hoch ist, was aus einer mageren Verbrennung resultiert, adsorbiert Barium (Ba), das zusammen mit katalytischen Edelmetallen wie Platin (Pt) durch ein Aluminiumoxid-tragendes bzw. -stützendes Material oder dergleichen getragen wird, durch die katalytischen Edelmetalle oxidierte Stickoxide (NOx) derart, daß vorübergehend die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas herabgesetzt wird, und demzufolge eine reduzierende Atmosphäre geschaffen wird, welche Stickoxide von dem Barium entfernt. In der reduzierenden Atmosphäre zersetzen die katalytischen Edelmetalle die beseitigten Stickoxide (NOx) unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen (HC) und Kohlenmonoxid (CO) als Reduktionsmittel im Abgas.

Wenn in einem Katalysator enthaltenes Barium selbst einer thermischen Degradation unterliegt, kann Barium nur schwer die Funktion erfüllen, die thermische Degradation von im Katalysator enthaltenem Ceroxid zu verhindern, sowie Stickoxide zu absorbieren. Wenn Barium einer hohen Abgastemperatur ausgesetzt ist, löst sich Barium, diffundiert und wird an angrenzende Trägermaterialien wie Aluminiumoxidteilchen gebunden. In einigen Fällen bildet das Barium Kompositverbindungen (Kompositoxide bzw. Mischoxide), wodurch eine Verschlechterung bezüglich der primären Funktionen von Barium und zusätzlich eine Verschlechterung hinsichtlich der Aktivität der katalytischen Edelmetalle hervorgerufen wird.

Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 3-2074461 beschreibt einen weiteren Abgasreinigungskatalysatortyp. Dabei wird eine Aufschlämmung eines Gemisches aus einer Bariumnitratlösung, die mit Ceroxid (CeO_2) und Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gemischt wird, und einer Edelmetalllösung auf einen wabenartigen Träger aufgebracht. Diese Katalysatorüberzugsschicht wird bei 130°C getrocknet und anschließend bei 550°C gebacken. Da Böhmit einen Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Anteil einschließt, löst sich Barium (Ba), diffundiert und wird fest an Aluminiumoxid (Al_2O_3) fixiert, wenn die Katalysatorüberzugsschicht einer hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein katalytisches Basismaterial für einen Abgasreinigungskatalysator, welches verhindert, daß der Abgasreinigungskatalysator thermischer Degradation und Verschlechterung bezüglich der NOx-Reinigungseffizienz unterliegt, einen Abgasreinigungskatalysator, in welchem das katalytische Basismaterial verwendet wird, zur Verwendung in einem Verbrennungsmotor, und Verfahren zur Herstellung des katalytischen Basismaterials sowie des Abgasreinigungskatalysators bereitzustellen.

Wenn ein Gemisch aus Bariumoxiden und Ceroxidteilchen auf eine relativ hohe Temperatur erhitzt wird, um beabsichtigt grobkörnige Bariumoxide an den Oberfläche der Ceroxidteilchen zu bilden und anzureichern, werden die Ceroxidteilchen und Bariumoxide fest verbunden. Dabei werden keine Kompositbzw. Mischverbindungen hergestellt, wie in dem Fall, wenn Aluminiumoxid als ein katalytisches Basismaterial verwendet wird. Demzufolge unterliegt Barium nicht einer Verschlechterung hinsichtlich seiner Funktionen und es wird verhindert, daß Barium sich löst und in die Aluminiumoxidteilchen diffundiert oder Verbindungen mit Aluminiumoxid bildet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch Bereitstellen eines katalytischen Basis- bzw. Grundmaterials für einen Abgasreinigungskatalysator gelöst, der Ceroxid und Bariumoxide, welche an den Oberflächen der Ceroxidteilchen durch Erhitzen gebildet werden und auf die Ceroxidteilchenoberflächen fixiert werden, umfaßt. Da die Bariumoxide an den Ceroxidteilchenoberflächen durch Erhitzen einer Bariumkomponente gebildet werden, werden die Bariumoxide an die Ceroxidteilchen stark fixiert, und demzufolge wird ein Entfernen von den Ceroxidteilchen, ein Lösen und Diffundieren in andere feste Materialien oder ein Bilden von Kompositen verhindert, auch wenn das katalytische Basismaterial auf hohe Temperaturen erhitzt wird, bis die Bariumoxide auf eine Temperatur erhitzt werden, die hoch genug zur Zersetzung ist. Das katalytische Basismaterial wird als ein Trägermaterial für katalytische Metalle verwendet und ebenso als ein Additiv für einen Abgasreinigungskatalysator. Barium und Ceroxid haben dabei die Funktion einer Unterstützung der Hitzebeständigkeit oder die Funktion als zusätzlicher Katalysator für die katalytischen Metalle.

Das katalytische Basismaterial für einen Abgasreinigungskatalysator wird durch ein Verfahren hergestellt, das

die Schritte des Bereitstellens eines Gemisches einer Bariumlösung und eines Cer-enthaltenden Pulvers, welches in der Bariumlösung unlöslich ist, und des Erhitzens des Gemisches bei einer Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C, um Bariumoxide herzustellen, welche an den Oberflächen der Ceroxidteilchen angereichert und fest fixiert werden, einschließt. Da das Mischen des Cer-enthaltenden Pulvers mit der Bariumlösung bewirkt, daß Barium gleichmäßig an dem Cer-enthaltenden Pulver anhaftet, werden Bariumoxide an den Oberflächen der Ceroxidteilchen durch Erwärmen des Gemisches gebildet und angereichert. Dabei ist es hinsichtlich der Bildung und Anreicherung von Bariumoxiden wesentlich, daß das Gemisch bei einer Temperatur von höher als 400°C erhitzt wird. Um ferner die Bildung und Anreicherung von übermäßig grobkörnigen Bariumoxiden und Ceroxidteilchen mit verminderten spezifischen Oberflächenbereichen, was zur Degradation der Bariumoxide oder Ceroxidteilchen führt, zu verhindern, ist es ferner wesentlich, die Temperatur der Wärmebehandlung niedriger als 1100°C zu halten. Das katalytische Basismaterial, das in einem Abgasreinigungskatalysator katalytische Metalle stützt bzw. trägt, erfüllt wirkungsvoll die beabsichtigte Funktion als ein unterstützender und zusätzlicher Katalysator, die thermische Degradation des Abgasreinigungskatalysators zu verhindern, Stickoxide (NOx) zu adsorbieren und Sauerstoff zu speichern. Das katalytische Basismaterial kann mit Aluminiumoxid als ein Material, das ein katalytisches Metall trägt, gemischt werden. In einem Abgasreinigungskatalysator, welcher das Gemisch aufweist, sind katalytische Metalle darin verteilt und werden von dem katalytischen Basismaterial als einem ersten Trägermaterial und von Aluminiumoxid als einem zweiten Trägermaterial getragen. Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator enthält größtenteils Barium, das von Ceroxid und kaum von Aluminiumoxid gestützt bzw. getragen wird. In dem derart hergestellten Abgasreinigungskatalysator wird verhindert, daß Barium sich löst und in Aluminiumoxid diffundiert oder mit dem Aluminiumoxid unter Bildung von Verbundkompositen oxidiert wird, wodurch erreicht wird, daß Barium wirkungsvoll seine Funktion erfüllen kann, auch wenn es einer hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Ein Abgasreinigungskatalysator mit einer katalytischen Schicht, welche das erfindungsgemäße katalytische Basismaterial, Aluminiumoxid und katalytische Metalle umfaßt, wird durch ein Verfahren hergestellt, das die Schritte des Herstellens einer Aufschlammung aus dem katalytischen Basismaterial und Aluminiumoxid, des Beschichtens der Aufschlammung auf einen Katalysatorträger und des Imprägnierens der Überzugsschicht mit katalytischen Metallen zur Bildung einer Katalysatorschicht auf dem Katalysatorträger umfaßt. Da Barium in Form von Oxiden enthalten ist, welche fest an den Oberflächen der Certeilchen fixiert sind, wird in dem Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators verhindert, daß sich die Bariumkomponenten in der Aufschlammung während der Herstellung der Aufschlammung lösen. Ferner wird verhindert, daß sich die Bariumoxide in dem derartig hergestellten Abgasreinigungskatalysator lösen und in das Aluminiumoxid diffundieren oder mit dem Aluminiumoxid unter Bildung von Verbundkompositen oxidiert werden, auch wenn sie einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Abgasreinigungskatalysators kann Ceroxidpulver als das Cer-enthaltende Pulver verwendet werden. Der Abgasreinigungskatalysator kann Palladium als eines der katalytischen Metalle enthalten, da seine Funktion als ein Oxidationskatalysator aufgrund der Koexistenz bzw. Vorhandenseins von Ceroxid verbessert wird.

Ein Erhitzen des Gemisches der Bariumlösung und des Cer-haltigen Pulvers bei einer Temperatur von 800 und 1100°C ist wirkungsvoll, um die Bariumoxide fest an die Ceroxidteilchen zu fixieren, ohne dabei thermische Degradation dieser Bariumoxide und des Ceroxids hervorzurufen. Wenn das Gemisch der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur von 800 und 1100°C erhitzt wird, sind 0,5 bis 45 Stunden Wärmebehandlung ebenfalls wirkungsvoll, um die Bariumoxide fest an die Ceroxidteilchen zu fixieren, ohne dabei eine thermische Degradation dieser Bariumoxide und des Ceroxids zu bewirken.

Gewünschte Temperaturen der Wärmebehandlung liegen in dem gleichen Bereich, welcher sowohl basierend auf den NOx-Reinigungsraten des Abgasreinigungskatalysators als auch auf den NOx-Beseitigungsraten der Abgasreinigungskatalysatoren bestimmt wurde. Der Ausdruck "NOx-Beseitigungsrate", welcher in der Beschreibung verwendet wird, bezieht sich auf den Anteil an NOx, welcher nicht nur durch Zersetzung, sondern auch durch Adsorption beseitigt wurde.

Der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator ist besonders wirkungsvoll, wenn er in einem Motor mit Magerverbrennung, welcher ein Luft-Brennstoffgemisch verbrennt, das magerer ist als das eines stöchiometrischen Luft-Brennstoffverhältnisses, verwendet wird. Andererseits wird ein Luft-Brennstoffgemisch eines Luft-Brennstoffverhältnisses, welches höher als 16 : 1 ist, als ein mageres Luft-Brennstoffgemisch bezeichnet. Ein Luft-Brennstoffgemisch, welches ein Abgas verbrennt und produziert, das Sauerstoff in einer Konzentration von höher als 3% enthält, wird auch als ein mageres Luft-Brennstoffgemisch bezeichnet.

Auf Grund der festen Fixierung der Bariumoxide an die Ceroxidteilchen, dem katalytischen Basismaterial, wird verhindert, daß die Bariumoxide sich in dem das erfindungsgemäße katalytische Basismaterial enthaltenden Abgasreinigungskatalysator lösen und in das Aluminiumoxid diffundieren oder mit dem Aluminiumoxid unter Bildung von Verbundkompositen bzw. Mischkompositen oxidiert werden, auch wenn sie einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, wodurch die Funktion des Bariums, die thermische Degradation von Ceroxid zu verhindern sowie Stickoxide (NOx) zu adsorbieren, über einen langen Zeitraum wirkungsvoll bleibt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren, worin ein Gemisch einer Bariumlösung und eines Cer-enthaltenden Pulvers, welches in der Bariumlösung unlöslich ist, auf eine Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C erhitzt wird, um Bariumoxide an den Oberflächen der Ceroxidteilchen anzureichern, wird das katalytische Basismaterial, das Bariumoxide enthält, welche an die Ceroxidteilchen fixiert sind, hergestellt, wodurch deren Funktion wirkungsvoll ausgeführt wird.

Zur Herstellung der Bariumoxid-fixierten Ceroxidteilchen, welche als ein katalytisches Material eines Abgasreinigungskatalysators verwendet werden, wird eine Bariumlösung durch Auflösen einer wasserlöslichen Bariumverbindung, wie Bariumnitrat und Bariumacetat, in Wasser hergestellt und ein Ceroxidpulver wird mit der wäßrigen Lösung der Bariumverbindung gemischt, um das Ceroxidpulver mit der wäßrigen Lösung der Barium-

verbindung zu imprägnieren. Anschließend wird das mit der Bariumlösung imprägnierte Ceroxidpulver bei einer hohen Temperatur von etwa 400 bis 1100°C für 0,5 bis 50 Stunden zur Herstellung von Bariumoxiden an den Oberflächen der Ceroxidteilchen als ein Trägermaterial für einen Katalysator erhitzt. Wenn Klumpen von Ceroxidteilchen gebildet werden, werden sie zu feinen Teilchen gemahlen. Die fixierten Bariumoxide umfassen

größtenteils BaO und geringfügig BaO₂. Die Temperatur der Wärmebehandlung liegt bevorzugt zwischen 400 und 800°C und hinsichtlich der Herstellung eines Katalysators von hoher Qualität besonders bevorzugt bei etwa 900°C. Einerseits ist eine kurze Wärmebehandlungszeit nachteilig hinsichtlich der Bildung und Anreicherung von Bariumoxiden und andererseits führt eine lange Wärmebehandlungszeit zu äußerst grobkörnigen Bariumoxiden und Ceroxidteilchen und/oder verursacht physikalische und chemische Verschlechterung der Bariumoxide und Ceroxidteilchen. Demzufolge beträgt die Wärmebehandlungszeit vorzugsweise 1 bis 25 Stunden. Die Ceroxidpulver weisen eine Korngröße von etwa 0,5 bis 50 µm und besonders bevorzugt von etwa 0,5 bis 25 µm auf.

Die derart hergestellten, Bariumoxid-fixierten Ceroxidteilchen, wie zuvor beschrieben, werden als ein Trägermaterial für einen Abgasreinigungskatalysator verwendet. Verschiedene Verfahren können zur Herstellung von Abgasreinigungskatalysatoren für Verbrennungsmotoren gemäß den Katalysatortypen angewendet werden. Wenn das erfindungsgemäße Katalysatormaterial Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh), Iridium (Ir) und dergleichen als katalytische Metalle trägt bzw. stützt, wird ein Imprägnierungsverfahren oder ein Verdampfungs-Trocknungsverfahren zur Herstellung der Trägermaterialien, welche katalytische Metalle tragen, angewendet. Das Bariumoxid-fixierte Ceroxid kann mit anderen Materialien wie Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Zeolith als ein Trägermaterial, welches katalytische Metalle trägt, gemischt werden. Andererseits kann es als ein katalytisches Additiv oder ein Hilfskatalysator verwendet werden, mit welchem ein Trägermaterial, das katalytische Metalle trägt, gemischt wird. Während gamma-Aluminiumoxid (γ-Al₂O₃) als das andere Trägermaterial bevorzugt wird, können auch andere Typen von Aluminiumoxid verwendet werden. Um eine erhöhte Hitzebeständigkeit bereitzustellen, kann das andere Trägermaterial mit Lanthan (La) und/oder Zirkonium (Zr) gemischt werden. Verschiedene Zeolithtypen wie ZSM5-Typ, FAU-Typ und β-Zeolith können als weitere Trägermaterialien verwendet werden.

Verschiedene Katalysatorformen werden als katalytischer Abgasreinigungskonverter für Fahrzeugverbrennungsmotoren verwendet. Zum Beispiel werden Katalysatorpellets in eine Säule gefüllt, oder eine Katalysatorschicht oder Katalysatorschichten werden auf einen wabenartigen Träger beschichtet. Katalytische Konverter vom wabenartigen Typ werden in großem Umfang als Abgasreinigungskatalysatoren für Verbrennungsmotoren verwendet. Zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators vom wabenartigen Typ, in welchem das erfindungsgemäße katalytische Material verwendet wird, wird ein unterschiedliches Waschbeschichtungsverfahren angewendet, in welchem ein wabenartiger Träger in eine Aufschlammung des katalytischen Materials eingetaucht und nachfolgend getrocknet und gebacken wird. Insbesondere, nachdem das katalytische Material auf einen wabenartigen Träger waschbeschichtet worden ist, wird das katalytische Material mit einer wäßrigen Lösung einer Verbindung von katalytischen Metallen imprägniert, um die katalytischen Metalle zu stützen, und nachfolgend getrocknet und gebacken. In diesem Fall kann das Trägermaterial zusammen mit anderen Trägermaterialien waschbeschichtet werden. In einer anderen Ausführungsform wird das katalytische Material, das zum Stützen der katalytischen Metalle hergestellt worden ist, auf einen wabenartigen Träger waschbeschichtet. Vor dem Waschbeschichten kann ein Gemisch aus dem katalytischen Material und einem weiteren Trägermaterial hergestellt werden, um die katalytischen Metalle zu tragen. Eine einzelne Waschbeschichtungs- bzw. Waschüberzugsschicht oder mehrere Waschbeschichtungs- bzw. Waschüberzugsschichten können gebildet werden. Wenn zwei oder mehr Waschbeschichtungskatalysatorschichten gebildet werden, wird eine Schicht aus dem katalytischen Material oder ein Katalysator, der das katalytische Material enthält, unter einer Schicht eines weiteren Katalysators gebildet, oder kann andererseits über der anderen katalytischen Schicht bzw. Katalysatorschicht gebildet werden. Die andere Katalysatorschicht kann das katalytische Material enthalten. Der Katalysator kann etwa 1 bis 50 Gew.-% an Barium enthalten. Zum Erreichen der vorteilhaften Effekte und einer Aktivität als Katalysator enthält der Katalysator vorzugsweise etwa 7 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, an Barium.

Beispiel 1

Die folgende Beschreibung bezieht sich auf einen Katalysator und das Verfahren zur Herstellung des Katalysators gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welcher geeignet ist, Stickoxide (NO_x) in Abgasen eines Verbrennungsmotors zu reinigen, wenn ein mageres Brennstoffgemisch verbrannt wird. Der katalytische Konverter umfaßt einen wabenartigen Träger aus Cordierit mit einer doppelten Katalysatorüberzugsschicht, nämlich eine Grundkatalysatorüberzugsschicht und eine darauf gebildete obere bzw. oberliegende Katalysatorüberzugsschicht. Die Grundkatalysatorüberzugsschicht umfaßt ein Gemisch aus Ceroxidteilchen, die Barium und Palladium tragen, Aluminiumoxidteilchen, die Barium und Palladium tragen, und ein Aluminiumhydroxid-Bindemittel. Die obere Katalysatorüberzugsschicht umfaßt ein Gemisch aus Zeolithteilchen, die Platin und Rhodium tragen, Ceroxidteilchen und ein Aluminiumhydroxid-Bindemittel. Beispielsweise beträgt das Gewichtsverhältnis der Grundkatalysatorüberzugsschicht zur oberen Katalysatorüberzugsschicht 2 : 1. Die Grundkatalysatorüberzugsschicht enthält gleiche Gew.-% an Ceroxid und Aluminiumoxid, und die obere Katalysatorüberzugsschicht enthält gleiche Gew.-% an Zeolith und Ceroxid. Die Grundkatalysatorüberzugsschicht und die obere Katalysatorüberzugsschicht enthalten jeweils 10 Gew.-% an Aluminiumhydroxid-Bindemittel. Der Katalysator (die Grundkatalysatorüberzugsschicht und die obere Katalysatorüberzugsschicht) enthält 15 Gew.-% an Barium. Ferner beträgt die Menge an Palladium 4 g pro Liter (bezogen auf 1 Liter an wabenartigen Katalysator) und die Gesamtmenge an Platin und Rhodium beträgt 1,1 g pro Liter, wobei das Gewichtsverhältnis von Platin

zu Rhodium 75 : 1 beträgt. Die Teilchengröße von Ceroxid liegt in einem Bereich von 0,5 bis 2,5 μm . Gamma-Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) und ZSM-5 Zeolith vom H-Typ (KEIBAN HI Verhältnis von 80) werden verwendet.

In dem Verfahren zur Katalysatorherstellung werden Bariumoxid-fixierte Ceroxidpulver durch Imprägnieren der Ceroxidpulver mit einer bestimmten Menge einer Bariumnitratlösung mit einer Konzentration von 3% und Erhitzen der Ceroxidpulver bei 900°C für 24 Stunden zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden, die an den Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert werden, hergestellt. Ein bestimmtes Verhältnis an Bariumoxid-fixierten Ceroxidpulver, gamma-Aluminiumoxidpulver und Aluminiumhydroxidpulver als ein Bindemittel wird zusammengemischt, und das Pulvergemisch wird mit einer bestimmten Menge an demineralisiertem Wasser gemischt. Nach dem Waschbeschichten der Aufschlämmung des Pulvergemisches auf einen wabenartigen Träger zum Bilden einer Grundkatalysatorüberzugsschicht, wird die Katalysatorüberzugsschicht mit einer bestimmten Menge an Palladiumnitrat imprägniert.

Getrennt davon, nach Bereitstellen eines ZSM-5 Zeolithpulvers vom H-Typ als Träger für eine bestimmte Menge an Platin und Rhodium in einem Sprüh-Trocknungsverfahren wird ein bestimmtes Verhältnis an dem resultierenden Zeolithpulver, Ceroxidpulver und Aluminiumhydroxidpulver als ein Bindemittel zusammengemischt, und das Pulvergemisch wird mit einer bestimmten Menge an demineralisiertem Wasser gemischt. Die Pulvergemischauflösung wird über die Grundkatalysatorüberzugsschicht zum Bilden einer oberen Katalysatorüberzugsschicht waschbeschichtet. Der Gehalt an Verunreinigungen in jeder der Grund- und der Oberkatalysatorüberzugsschicht beträgt weniger als 1 Gew.-%.

Nach Waschbeschichten der Grundkatalysatorüberzugsschicht oder der oberen Katalysatorüberzugsschicht, wird der wabenartige Träger um seine Mittelachse zum Trocknen der Katalysatorüberzugsschicht und Verteilen der Katalysatorüberzugsschicht über innere Oberflächen der wabenartigen Zellen mit rechtwinkligen Querschnitten rotiert. Die Grundkatalysatorüberzugsschicht nach der Imprägnierung mit Palladiumnitrat bzw. die waschbeschichtete obere Katalysatorschicht werden bei 500°C für 2 Stunden gebacken. In der folgenden Beschreibung, sofern nicht bestimmte Bedingungen aufgeführt werden, wird das Backen einer Beschichtungsschicht bzw. eines Beschichtungsüberzugs bei 500°C für 2 Stunden ausgeführt.

Andererseits wird ein Vergleichskatalysator hergestellt, um in Bezug auf den Probenkatalysator (erfindungsgemäßer Katalysator), der gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bereitgestellt wird, Vergleichstests durchzuführen. Der Vergleichskatalysator ist dem Probenkatalysator der vorliegenden Erfindung fast ähnlich, mit der Ausnahme, daß Barium sowohl von Ceroxidteilchen als auch von Aluminiumoxidteilchen dispersiv getragen wird. Insbesondere, nachdem eine Aufschlämmung eines Gemisches aus Aluminiumoxidpulver, Ceroxidpulver und Aluminiumhydroxidpulver als ein Bindemittel, gemischt mit einer bestimmten Menge an demineralisiertem Wasser, hergestellt wird, wird die Pulvergemischauflösung in Form einer Schicht auf einen wabenartigen Träger waschbeschichtet und anschließend mit einer bestimmten Menge an Palladiumnitrat und Bariumnitrat in dieser Reihenfolge imprägniert, um eine Grundkatalysatorüberzugsschicht zu bilden. Eine obere Katalysatorüberzugsschicht wird über die Grundkatalysatorüberzugsschicht in der gleichen Weise wie die obere Katalysatorüberzugsschicht des Probenkatalysators der vorliegenden Erfindung gebildet.

Verschiedene Vergleichsuntersuchungen wurden zur Untersuchung des Katalysators der vorliegenden Erfindung ausgeführt.

NOx-Beseitigungsverhalten beim Verbrennen eines Normalmagergemisches

Für die Tests des Probenkatalysators und des Vergleichskatalysators bezüglich dem katalytischen Verhalten wurden Messungen hinsichtlich der NOx-Beseitigungsrate innerhalb einer bestimmten Zeitdauer vor einer Alterungsbehandlung unter Verwendung eines Reaktors vom Atmosphärendruck-Festbett-Durchflußtyp mit einem Simulationsabgas, hergestellt beim Verbrennen eines mageren Brennstoffgemisches mit einem Luft-Brennstoffverhältnis von 22, einer Raumbeschwindigkeit von 55000/h und einer Temperatur von 300°C, durchgeführt. Ähnliche Messungen wurden an den Probenkatalysatoren und den Vergleichskatalysatoren nach einer Alterungsbehandlung in 900°C Luft für 6 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind graphisch in Fig. 1 zusammengefaßt. Der graphischen Darstellung kann entnommen werden, daß während der Probenkatalysator NOx-Beseitigungsrate zeigt, welche etwas mehr auf der Seite zu höheren Temperaturen liegen als die des Vergleichskatalysators, sich im allgemeinen kein ausgeprägter Unterschied hinsichtlich der NOx-Reinigungsrate vor der Alterungsbehandlung zwischen den beiden zeigt. Die Testergebnisse nach der Alterungsbehandlung zeigen jedoch, daß der Probenkatalysator signifikant höhere NOx-Beseitigungsraten als der Vergleichskatalysator liefert und der Unterschied hinsichtlich der NOx-Beseitigungsrate insbesondere bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C signifikant ist. Dies kann damit erklärt werden, daß Barium die Hitzebeständigkeit des Probenkatalysators erhöht. Es ist denkbar, daß die erhöhte Hitzebeständigkeit sich darauf begründet, daß die Bariumoxide, welche fest an die Ceroxidteilchen fixiert sind und nur schwer von den Ceroxidteilchen abgebrochen bzw. entfernt werden können und demzufolge die Funktion aufweisen, die thermische Degradation des Probenkatalysators zu verhindern. Während der Vergleichskatalysator nach Imprägnierung mit Bariumnitrat zum Bilden von Bariumoxiden gebacken wurde und das Backen des Vergleichskatalysators in Anwesenheit von Ceroxidteilchen, Aluminiumoxidteilchen und einem Aluminiumhydroxid-Bindemittel ausgeführt wurde, sind im Vergleich mit dem Probenkatalysator die Bariumoxide darin verteilt und werden von Ceroxid und Aluminiumoxidteilchen getragen und können somit nur schwer an die Ceroxidteilchen fixiert werden. Es ist ferner denkbar, daß die Alterungsbehandlung bezüglich des Vergleichskatalysators dazu führt, daß Barium sich löst und in die Aluminiumoxidteilchen und das Aluminiumhydroxid-Bindemittel diffundiert und ferner mit diesen oxidiert wird, wobei Bariumoxide wachsen, welche zur Folge haben, daß die Funktion des Bariums, die thermische Verschlechterung des Vergleichskatalysators zu verhindern, herabgesetzt wird.

NOx-Reinigungsverhalten beim Verbrennen eines Magergemisches

Um den Probenkatalysator und den Vergleichskatalysators bezüglich dem katalytischen Verhalten zu testen, wurden Messungen hinsichtlich der NOx-Reinigungsraten, welche die höchsten Werte innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches von 100 bis 300°C aufweisen, an den Probenkatalysatoren und den Vergleichskatalysatoren vor und nach einer Alterungsbehandlung unter Verwendung des Reaktors vom Atmosphärendruck-Festbett-Durchflußtyp mit einem Simulationsabgas, hergestellt durch Magerverbrennung eines Brennstoffgemisches mit einem Luft-Brennstoff-Verhältnis von 22 und einer Raumgeschwindigkeit von 55000/h, durchgeführt. Die Alterungsbehandlung wurde in 900°C Luft für 6 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind graphisch in Fig. 2 zusammengefaßt. Der Fig. 2 kann entnommen werden, daß während im allgemeinen kein ausgeprägter Unterschied hinsichtlich des NOx-Reinigungsverhältnisses vor der Alterungsbehandlung zwischen dem Probenkatalysator und dem Vergleichskatalysator auftritt, der Probenkatalysator NOx-Reinigungsraten nach der Alterungsbehandlung zeigt, die signifikant höher sind als die des Vergleichskatalysators. Es ist nachgewiesen, daß im Probenkatalysator nach der Alterungsbehandlung keine Degradation von Barium auftritt und daß Barium hinsichtlich der NOx-Reinigung wirkungsvoll bleibt. Da die Hitzebehandlung an einer Überzugsschicht ausgeführt wird, welche Ceroxid und Barium, aber keine katalytischen Metalle enthält, werden die katalytischen Metalle, die in der Katalysatorüberzugsschicht imprägniert sind, darin gehindert, sich in dem Ceroxid und Barium zu lösen, was demzufolge eine Verbesserung des Abgasreinigungsverhaltens des Katalysators liefert.

Temperatur der Wärmebehandlung für das Katalysatorbasismaterial

Um das Katalysatorbasismaterial herzustellen, welches das für den Probenkatalysator vorteilhafte Bariumoxid-fixierte Ceroxid enthält, wurden Untersuchungen zur Korngröße von Ceroxid und Bariumoxiden und bezüglich des NOx-Reinigungsverhältnisses nach einer Alterungsbehandlung durchgeführt, um vorteilhafte Temperaturen zur Wärmebehandlung aufzufinden. Die Alterungsbehandlung wurde bei 900°C für 24 Stunden durchgeführt. Der gleiche Typ der Probenkatalysatoren wie für die vorhergehenden Bewertungen wurde im Fall dieser Untersuchungen eingesetzt. Die Messungen der NOx-Reinigungsraten, welche die höchsten Werte innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs von 100 bis 400°C aufweisen, wurden an den Probenkatalysatoren unter Verwendung eines Reaktors vom Atmosphärendruck-Festbett-Durchflußtyp mit einem simulierten Abgas angestellt, das durch Magerverbrennen eines Brennstoffgemisches mit einem Luft-Brennstoffverhältnis von 22 und einer Raumgeschwindigkeit von 55000/h hergestellt wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Temperatur (°C)	200	400	600	800	1000	1100	1200
CeO ₂ -Korngröße (nm)	1300	3200	4900	4800	6800	15000	42000
Ba-Oxid-Korngröße (nm)	1900	4100	6600	7200	14000	33000	57000
NOx-Reinigungsrate (%)	10	14	16	20	22	18	5

Tabelle 1 zeigt, daß der Probenkatalysator relativ hohe NOx-Reinigungsraten in einem Temperaturbereich von 400 bis 1100°C zeigt, und insbesondere in einem Temperaturbereich von 800 bis 1000°C. Hinsichtlich der Korngrößen von Ceroxid und Bariumoxiden wird die Korngröße mit einem Ansteigen der Temperatur größer. Das Ansteigen der Korngröße von Ceroxid und Bariumoxiden ist signifikant in einem Temperaturbereich, welcher höher als 1000°C ist. Unzureichende bzw. nicht-feste Fixierung bzw. Haftung von Barium an die Ceroxidteilchen wird als Grund für die geringen NOx-Reinigungsraten des Probenkatalysators, der einer Wärmebehandlung bei niederen Temperaturen ausgesetzt wird, angenommen. Mit anderen Worten, wenn die Wärmebehandlungstemperatur gering ist, werden die Bariumoxide nur schwer an die Ceroxidteilchen während der Bildung und Anreicherung fixiert. Wenn die Behandlungstemperatur hoch ist, werden grobkörniges Ceroxid und Bariumoxidteilchen mit reduzierten spezifischen Oberflächenbereichen und die thermische Degradation von Ceroxid und der Bariumoxidteilchen als Grund für die geringen NOx-Reinigungsraten des Probenkatalysators angenommen.

Wärmebehandlungsdauer für das katalytische Material

Um das katalytische Material herzustellen, welches das für den Probenkatalysator vorteilhafte Bariumoxid-fixierte Ceroxid umfaßt, wurden Untersuchungen hinsichtlich der NOx-Reinigungsraten vor und nach der Alterungsbehandlung durchgeführt, um vorteilhafte Wärmebehandlungszeiten aufzufinden. Die Alterungsbehandlung wurde in 900°C Luft für 24 Stunden durchgeführt. Dieselben Probenkatalysatoren, wie in den vorhergehenden Bewertungen getestet, wurden für die Untersuchungen verwendet. Messungen bezüglich der NOx-Reinigungsraten innerhalb einer bestimmten Zeitdauer wurden an den Probenkatalysatoren unter Verwendung eines Reaktors vom Atmosphärendruck-Festbett-Durchflußtyp mit einem Simulationsabgas durchgeführt, das durch Magerverbrennung eines Brennstoffgemisches mit einem Luft-Brennstoffverhältnis von 22 und einer Raumgeschwindigkeit von 55000/h bei 300°C hergestellt wurde. Die Ergebnisse sind in den Fig. 3 und 4 zusammengefaßt.

Den graphischen Darstellungen kann entnommen werden, daß während der Probenkatalysator, der einer langen Hitzebehandlung unterworfen wurde, nur einen geringfügigen Unterschied bezüglich der NOx-Reinigungsraten vor und nach der Alterungsbehandlung zeigt, sich jedoch eine Verminderung hinsichtlich des NOx-Reinigerungsverhältnisses mit einem Anstieg der Wärmebehandlungsdauer ergibt. Daraus läßt sich schließen, daß die Wärmebehandlungsdauer hinsichtlich des Probenkatalysators für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 45 Stunden durchgeführt wird, insbesondere zwischen 0,5 und 25 bis 30 Stunden.

Beispiel II

Um für den Probenkatalysator eine Verbesserung hinsichtlich der NOx-Reinigungsraten nach der Alterungsbehandlung zu liefern, kann der Katalysator Platin und Palladium als katalytische Metalle in der Katalysatorüberzugsschicht enthalten. Es wird angenommen, daß die Verbesserung hinsichtlich des NOx-Reinigerungsverhältnisses von der Bildung einer Legierung von Platin und Palladium resultiert, welche die Anreicherung von Platinteilchen durch Erwärmen einschränkt.

Als ein Beispiel wurde ZSM5-Zeolith als ein Trägermaterial für Platin verwendet. Nach Waschbeschichten einer Aufschlämmung von ZSM5-Zeolith und einem Aluminiumhydroxid-Bindemittel, welche in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 gemischt wurden, auf einen wabenartigen Träger wird die Überzugsschicht mit einer Lösung eines katalytischen Metallgemisches von Platin und Palladium imprägniert. Als ein Ergebnis der Auswertung hinsichtlich der Aktivität der Katalysatorüberzugsschicht vor und nach der Alterungsbehandlung zeigt sich, daß die Verschlechterung der NOx-Reinigungsrate aufgrund der Alterungsbehandlung in Luft bei 900°C herabgesetzt war. Diese Verminderung war signifikant in einem Bereich eines Mischungsverhältnisses von Platin zu Palladium von 75 : 1 bis 5 : 1, bezogen auf Gewichtsprozent, insbesondere in einem Bereich des Mischungsverhältnisses von Platin zu Palladium von 10 : 1 bis 5 : 1, bezogen auf Gewichtsprozent. Der Katalysator enthielt 4,5 g an Platin und Palladium, bezogen auf 1 Liter an wabenartigen Katalysator.

Als ein weiteres Beispiel wurde gamma-Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) als ein Trägermaterial für Platin verwendet. Nach dem Waschbeschichten einer Aufschlämmung von gamma-Aluminiumoxid und einem Aluminiumhydroxid-Bindemittel, gemischt in einem Gewichtsverhältnis von 9 : 1, auf einen wabenartigen Träger wurde die Überzugsschicht mit einer Lösung eines katalytischen Metallgemisches von Platin und Palladium, gemischt in verschiedenen Verhältnissen, imprägniert. Als ein Ergebnis der Auswertung hinsichtlich der Aktivität der Katalysatorüberzugsschicht vor und nach der Alterungsbehandlung in 900°C Luft zeigt sich, daß die Verschlechterung hinsichtlich des NOx-Reinigerungsverhältnisses aufgrund der Alterungsbehandlung herabgesetzt war. Diese Verminderung war signifikant in einem Bereich des Mischungsverhältnisses von Platin zu Palladium von 75 : 1 bis 5 : 1, bezogen auf Gewichtsprozent, insbesondere in einem Bereich des Mischungsverhältnisses von Platin zu Palladium von 10 : 1 zu 5 : 1, bezogen auf Gewichtsprozent. Der Katalysator enthielt 4,5 g an Platin und Palladium, bezogen auf 1 Liter an wabenartigem Katalysator.

Patentansprüche

1. Katalytisches Basismaterial für einen Abgasreinigungskatalysator, welcher Ceroxidteilchen und Bariumoxide, die an den Oberflächen dieser Ceroxidteilchen fixiert sind, umfaßt, wobei die Bariumoxide an den Oberflächen der Ceroxidteilchen durch Erhitzen einer Bariumverbindung gebildet und angereichert sind.
2. Abgasreinigungskatalysator, welcher ein katalytisches Basismaterial und katalytische Metalle, die von dem katalytischen Basismaterial getragen werden, umfaßt, wobei das katalytische Basismaterial Ceroxidteilchen und Bariumoxide, die fest an den Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert sind, umfaßt.
3. Verfahren zum Herstellen eines katalytischen Basismaterials für einen Abgasreinigungskatalysator, welches die Schritte umfaßt:
Mischen einer Lösung von Barium mit einem Cer-enthaltenden Pulver, welches in der Bariumlösung unlöslich ist; und
Erhitzen eines Gemisches der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden, die an Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert werden, wodurch das katalytische Basismaterial hergestellt wird.
4. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, welcher die Schritte umfaßt:
Mischen einer Lösung von Barium mit einem Cer-enthaltenden Pulver, das in der Bariumlösung unlöslich ist,
Erhitzen eines Gemisches der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden, die an den Oberflächen der

Certeilchen fixiert werden, wodurch das katalytische Basismaterial hergestellt wird, und Aufbringen von katalytischen Metallen auf das katalytische Basismaterial als Träger.

5. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, welcher die Schritte umfaßt:

Mischen einer Lösung von Barium mit einem Cer-enthaltenden Pulver, das in der Bariumlösung unlöslich ist,

Erhitzen eines Gemisches der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C zum Bilden und Anreichern von Bariumoxiden, die auf den Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert werden, wodurch das katalytische Basismaterial hergestellt wird,

Bereitstellen eines Gemisches des katalytischen Basismaterials und Aluminiumoxids, und

Aufbringen von katalytischen Metallen auf das Gemisch als Träger.

6. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators, welcher die Schritte umfaßt:

Mischen einer Lösung von Barium mit einem Cer-enthaltenden Pulver, das in der Bariumlösung unlöslich ist,

Erhitzen eines Gemisches der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur zwischen etwa 400 und 1100°C zum Bilden und Anreichern der Bariumoxide, die an den Oberflächen der Ceroxidteilchen fixiert werden, wodurch ein katalytisches Basismaterial hergestellt wird,

Bereitstellen einer Aufschlämmung eines Gemisches des katalytischen Basismaterials und Aluminiumoxids,

Bilden einer Schicht dieser Aufschlämmung auf einem Katalysatorträger; Imprägnieren dieser Schicht mit katalytischen Metallen, und

Trocknen und Brennen dieser Schicht.

7. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 6, wobei das Cer-enthaltende Pulver Ceroxidteilchen enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 7, wobei das Gemisch der Bariumlösung und des Cer-enthaltenden Pulvers bei einer Temperatur zwischen etwa 800 und 1000°C erhitzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 3 bis 7, wobei das Gemisch aus der Bariumlösung und dem Cer-enthaltenden Pulver für etwa 0,5 bis 45 Stunden erhitzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 9, wobei das katalytische Basismaterial in eine Vielzahl von Überzugsschichten verteilt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche 4 bis 10, wobei die katalytischen Metalle Palladium einschließen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

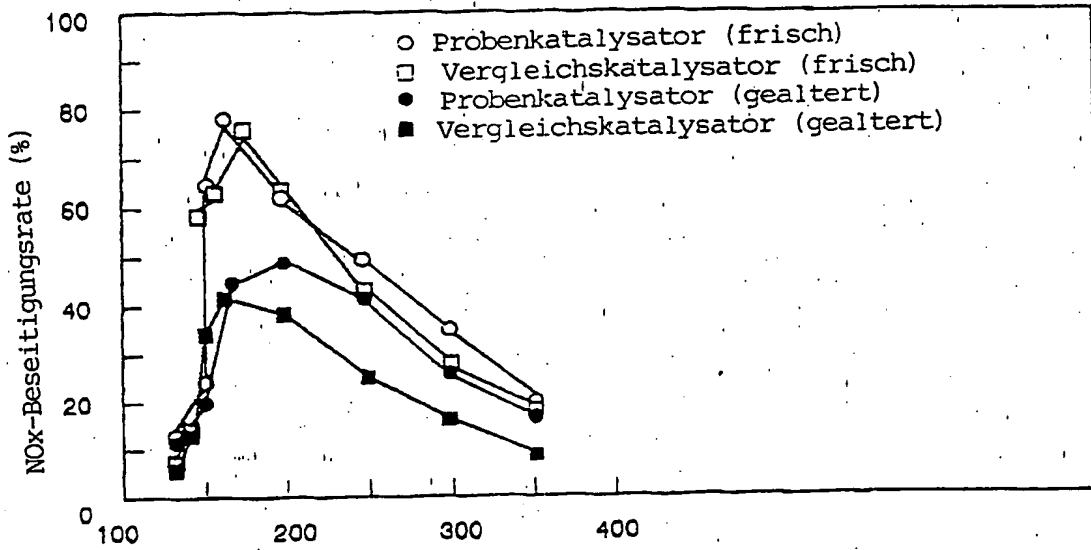


FIG. 2

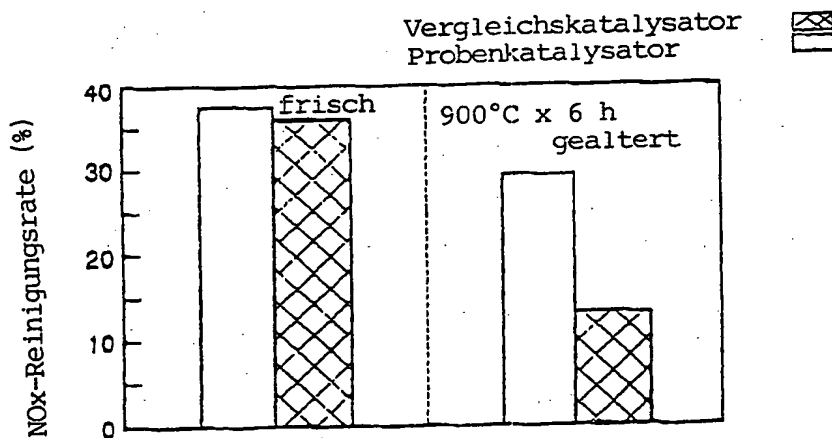


FIG. 3

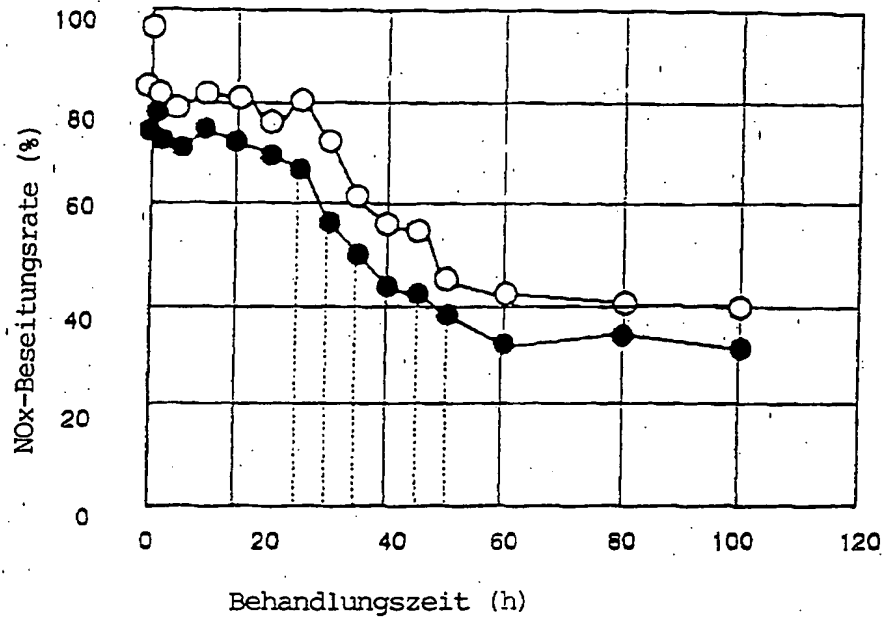


FIG. 4

